

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-249339

(43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 10-064105

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 27.02.1998

(72)Inventor : KATO TOMOHISA

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER BINDER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic toner binder used for a heat fixation type copying machine or printer and excellent in low temp. fixability, anti-hot-offsetting property, heat-resistant preservability and environmental stability.

SOLUTION: This electrophotographic toner binder comprises 0.5-50 wt.% crystalline polyester having 50-120° C m.p., 5-1,000 cP melt viscosity at 150° C, a hydroxyl value of ≤5 and an acid value of ≤20 and 50-99.5 wt.% bonding resin having 50-100° C glass transition temp.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2931899

[Date of registration]

28.05.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

第2931899号

(45) 発行日 平成11年(1999) 8月9日

(24) 登録日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/087

9/08

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 3 1

3 2 1

3 2 5

3 6 5

請求項の数3 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-64105

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月27日

審査請求日

平成11年(1999) 1月7日

(73) 特許権者 000002288

三洋化成工業株式会社

京都市京都市東山区一橋野本町11番地の  
1

(72) 発明者

加藤 智久

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三  
洋化成工業株式会社内

審査官 福田 由紀

(56) 参考文献 特開 昭56-65146 (J P, A)

特開 昭62-276566 (J P, A)

特開 昭63-27856 (J P, A)

特開 平3-6572 (J P, A)

特開 平9-6047 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, D B名)

G03G 9/087

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナーバインダー

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点が50～120℃、150℃での溶解粘度が5～1,000センチポイズ、水酸基価が5以下、酸価が20以下である結晶性ポリエステル(A) 0.5～50重量%とガラス転移点が50～100℃の結着樹脂(B) 50～99.5重量%とからなる電子写真用トナーバインダー。

【請求項2】 結着樹脂(B) がスチレン・(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B-1)であり、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより測定された分子量分布において2つ以上のピークを有し、少なくとも1つのピーク分子量が2,000～20,000、少なくとも他の1つのピーク分子量が100,000～1,000,000であり、重量平均分子量が100,000～500,000、数平均分子量1,000～10,

2

000である請求項1記載の電子写真用トナーバインダー。

【請求項3】 数平均分子量2,000～10,000の低分子量ポリオレフィン(C)を0.1～10重量%含有する請求項1～2記載の電子写真用トナーバインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真用トナーバインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】 粉体の乾式トナーによる電子写真プロセスでは紙等の上に転写されたトナーを定着するために、接触加熱型定着器(ヒートロールを用いる方法、加熱体と紙等の間にフィルムまたはベルトを介する方法

3

(例えば特開平4-70688号公報および特開平4-12558号公報)が広く採用されている。この方法では、定着下限温度(以下MFTと略す)は低いことが望ましく(低温定着性)、また、ヒートロール表面、フィルムまたはベルトへのホットオフセットが発生する温度(以下HOTと略す)は高いことが望ましい(耐ホットオフセット性)。また、トナーが熱や吸湿等によって凝集し流動性や帯電性が悪化したりすることのないよう、耐熱保存性や環境安定性も満足しなければならない。

【0003】従来、低温定着性、耐ホットオフセット性を満足させるためには樹脂の分子量分布を広くする方法が多く提案されている。分子量分布を広げる方法としては、ビニル系樹脂では、ビニル系架橋剤を使用する方法(特開昭61-215558号公報)や、分子量分布において、高分子部分と低分子部分に2つのピークを有するバインダー(特公昭63-32180号公報、特公昭63-32382号公報)を用いる方法などが提唱されている。また、低温定着性を改良するためにバインダー中に特定の非ポリオレフィン系結晶性重合体を添加することも提唱されている(特開昭62-63940号公報)。さらに耐熱保存性や環境安定性については樹脂のガラス転移点を規定したり、酸価を規定したりする方法が提唱されている(特開平9-43909号公報)。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のように、架橋構造にしたバインダーや、単に高分子量体と低分子量体からなるバインダーでは、耐ホットオフセット性を維持するために、架橋成分や高分子量体成分を多く使用することになる。そのため、樹脂の熔融粘度が上がり、トナーの低温定着性が不十分となる。低温定着性を改良するために特定の非ポリオレフィン系結晶性重合体を添加することが有効であるが、水酸基やアミノ基のような親水性官能基を多く含んでいるため環境安定性が悪くなる。以上のように従来の技術では、近年のコピー機やファクシミリの高速化による、より低温定着性を求める動向や、プリンターの小型化による、より耐ホットオフセット性、耐熱保存性、環境安定性を求める動向に充分に対応できているとはいえない。本発明は上記の問題を解決するものであって、トナー化した際に、耐熱保存性、環境安定性に問題が無く、HOTが高く、かつ低温定着性に優れたトナーバインダーを得ることを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、トナー化した際に、耐熱保存性、環境安定性に問題が無く、HOTが高く、かつ低温定着性に優れたトナーバインダーを得ることを目的に鋭意検討した結果本発明に到達した。すなわち、本発明は融点が50~120℃、150℃での熔融粘度が5~1,000センチポイズ、水酸基価が5以下、酸価が20以下である結晶性ポリエステル

4

(A) 0.5~50重量%とガラス転移点が50~100℃の結着樹脂(B) 50~99.5重量%とからなる電子写真用トナーバインダーである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明に用いる結晶性ポリエステル(A)の融点はDSCによる融解ピーク温度で表され、保存性と低温定着性の観点から通常50℃~120℃であり、好ましくは60℃~100℃、さらに好ましくは65℃~95℃である。結晶性ポリエステル(A)の融解は保存性の観点から狭い温度範囲で起こることが好ましく、融解ピークの半値幅は通常20℃以下、好ましくは15℃以下、更に好ましくは10℃以下である。低温定着性の観点から結晶性ポリエステル(A)の150℃における熔融粘度は通常5~1,000センチポイズ、好ましくは5~800センチポイズ、更に好ましくは10~500センチポイズである。環境安定性の観点から水酸基価は通常5以下、好ましくは4以下、更に好ましくは3以下である。通常のポリエステルでは水酸基価を低くするため酸成分を多く反応させることが考えられるが酸価が高くなりすぎトナーにしたときの帯電性が悪くなる。また、酸成分としてカルボン酸の低級アルキルエステルを使用することも考えられるが、酸成分が昇華しやすかったり、反応が十分進みにくく、水酸基価を5以下にすることは困難である。さらに酸成分とアルコール成分との反応率を上げるだけでは粘度が高くなりすぎ、低温定着性の効果が小さくなる。本発明の結晶性ポリエステル(A)は残存する水酸基をモノカルボン酸無水物でエステル化することで水酸基価を5以下にすることができた。トナーの帯電性の観点から酸価は通常20以下、好ましくは15以下、更に好ましくは10以下である。トナーの耐久性の観点からバインダー中の結晶性ポリエステル(A)の割合は通常0.5~50重量%、好ましくは0.5~25重量%、更に好ましくは1~10重量%である。

【0007】結晶性ポリエステル(A)の重量平均分子量は通常1,000~100,000好ましくは2,000~50,000更に好ましくは2,000~40,000である。

【0008】結晶性ポリエステル(A)は、 $\alpha$ ,  $\omega$ -アルカンジオールとジカルボン酸類(2塩基酸、無水物、低級エステル化物)と必要により3価以上のポリカルボン酸類および/または3価以上のアルコール類を重縮合することにより得られる。末端カルボン酸を封止するため、あるいは分子量の調整や反応の制御を目的として、モノアルコールを併用することもできる。 $\alpha$ ,  $\omega$ -アルカンジオールとしては炭素数2~20のアルカンジオールであり、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,12-ドデカンジオールなどが挙げられる。3価以上のアルコール類の具体例としては、ペンタエリスリトール、トリメチロール

5

エタン、トリメチロールプロパン、グリセロールなどが挙げられる。モノアルコールの具体例としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどが挙げられる。

【0009】ジカルボン酸の具体例としては(1)炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸類(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、イコサン2酸、)、(2)炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸)、

(3)炭素数8~20の脂環式ジカルボン酸(1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸)など、およびこれらの酸の無水物、低級アルキル(メチル、エチル)エステルなどが挙げられる。3価以上のポリカルボン酸類の具体例としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸並びにこれらの無水物や低級アルキル(メチル、ブチルなど)エステルが挙げられる。

【0010】本発明に使用される結着樹脂(B)としてはスチレン・(メタ)アクリル酸エステル系共重合体

(以下スチレン系重合体)(B-1)や非晶性ポリエステル(B-2)およびこれらの複合体が使用され、そのガラス転移点は通常50~100℃、好ましくは50~80℃、更に好ましくは55~75℃である。

【0011】スチレン系重合体(B-1)に用いられる単量体としては特に限定されないが、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-アセトキシスチレン等のスチレン系モノマー；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアシルなどのアルキル基の炭素数が1~18のアルキル(メタ)アクリレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系モノマー；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有(メタ)アクリレート；酢酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類； $\alpha$ -オレフィン、イソブレンなどの脂肪族炭化水素系ビニル；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸のモノエステルなどの不飽和カルボン酸もしくはその無水物などが挙げられる。これらのうちスチレン系モノマー、アルキル基の炭素数が1~18のアルキル(メタ)アクリレート、不飽和カルボン酸、ニトリル系モノマーが好ましく、スチレン、(メタ)アクリル酸メチル、

(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メ

6

タ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸、アクリロニトリルが更に好ましい。スチレン系重合体(B-1)におけるスチレン系モノマーの構成比率は通常50~100%、好ましくは60~99%、更に好ましくは65~98%である。

【0012】スチレン系重合体(B-1)は低温定着性とホットオフセット発生温度の観点から、ゲルパーミューションクロマトグラフィーにより測定された分子量分布において2つ以上のピークを有し、少なくとも1つのピーク分子量が通常2,000~20,000好ましくは3,000~15,000更に好ましくは3,500~12,000であり、少なくとも他の1つのピーク分子量が通常100,000~1,000,000、好ましくは200,000~1,000,000更に好ましくは300,000~1,000,000であり、重量平均分子量が通常100,000~500,000、好ましくは120,000~450,000、更に好ましくは150,000~400,000、数平均分子量が通常1,000~10,000、好ましくは2,000~8,000、更に好ましくは2,000~6,000である。

【0013】スチレン系重合体(B-1)の重合方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合と溶液重合の組み合わせなどの任意の方法を選択できる。これらの重合法のうち、懸濁重合や、塊状重合と溶液重合の組み合わせが好ましい。重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどの過酸化系開始剤；2,2-ビス

(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレートなどの1分子内に2つ以上のパーオキシド基を有する多官能性重合開始剤；ジアリルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネートなどの1分子内に1つ以上のパーオキシド基と1つ以上の重合性不飽和基を有する多官能性重合開始剤などが挙げられる。

【0014】スチレン系重合体(B-1)を溶液重合によって得る場合の溶剤としては、特に限定されないが、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトンなどが挙げられる。好ましくは、ジメチルホルムアミド、キシレン、トルエンである。

【0015】スチレン系重合体(B-1)の重合温度は通常50~250℃、好ましくは70~230℃、更に好ましくは75~210℃である。(共)重合中の雰囲気

7

は窒素のような不活性ガスの存在下で行うことが好ましい。

【0016】スチレン系重合体(B-1)の重合時に分子量をより高くするために、少なくとも2個の重合性二重結合を有する多官能モノマーをゲル化を発生させない程度の量(通常0.1重量%以下)加えてもよい。多官能性モノマーとしては、ジまたはポリビニル化合物(例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジビニルトルエン)などが挙げられる。これらのうち好ましくはジビニルベンゼン、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジビニルトルエン)などが挙げられる。

【0017】本発明に用いる非晶性ポリエステル(B-2)は、多価アルコールおよび多価カルボン酸から誘導される。末端カルボン酸、末端水酸基を封止するため、あるいは分子量の調整や反応の制御を目的として、モノアルコールまたはモノカルボン酸またはその無水物を併用することもできる。多価アルコールとしては(1)エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオールなどの脂肪族グリコール類およびこれらのアルキレンオキサイド付加物；(2)ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホンなど)および水素添加ビスフェノール類およびこれらにアルキレンオキサイドを付加させたフェノール系グリコール類；

(3)ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル類；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。アルキレンオキサイドとしてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどがあげられ、これら混合物を付加する場合、ブロック付加でもランダム付加でも良い。これらの中で好ましいものは、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールおよびビスフェノール類(とくにビスフェノールA)にアルキレンオキサイドを2~3モル付加させたもの、およびこれらの混合物であり、特に好ましくはノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキサイドを2~3モル付加させたもの、およびこれらの2種以上の混合物である。3価以上のアルコール類の具体例としては、(4)炭素数3~20の脂肪族多価アルコール(ソルビトール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロールなど)；(5)炭素数6~20の芳香族多価アルコール(1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンなど)；並びにこれらのアルキレンオキサイド付加物；(6)イソシアヌル酸などの分子中に2個以上の活性水素を有する複素環式化合物のオキ

8

シアルキレンエーテルなどが挙げられる。これらの中では、(4)および(6)の化合物が好ましい。モノアルコールの具体例としては、ベンジルアルコール、トルエン-4-メタノールおよびシクロヘキサンメタノールなどのモノアルコールが挙げられる。

【0018】ジカルボン酸の具体例としては(1)炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸類(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、イコサン2酸、)、(2)炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸)、

(3)炭素数8~20の脂環式ジカルボン酸(1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸)(4)炭素数4~20の不飽和ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸)、(5)リノレイン酸の二量体、三量体などの重合脂肪酸、(6)ナジック酸、メチルナジック酸、オクチルコハク酸、ドデセニルコハク酸など、およびこれらの酸の無水物、低級アルキル(メチル、エチル)エステルなどが挙げられる。ジカルボン酸は単独でも2種以上の混合物としても使用できる。これらの中では、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オクチルコハク酸およびドデセニルコハク酸に代表されるアルキルまたはアルケニル(炭素数4~18)コハク酸が好ましい。3価以上のポリカルボン酸類の具体例としては、(7)炭素数7~20の脂肪族ポリカルボン酸

(1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸など)；(8)炭素数9~20の脂環式ポリカルボン酸(1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸など)；(9)炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸など)；並びにこれらの無水物や低級アルキル(メチル、ブチルなど)エステルが挙げられる。これらの中では、(9)およびその無水物や低級アルキルエステルが好ましい。モノカルボン酸の具体例としては、安息香酸、トルエンカルボン酸、サリチル酸、酢酸、プロピオン酸、およびステアリン酸などが挙げられる。本発明のポリエステル(B)を構成するカルボン酸類とアルコール類との比率はアルコール性水酸基当量/カルボキシル基当量が、通常0.5~2.0、好ましくは0.6~1.6、更に好ましくは0.7~1.4となるような比率であればよい。また、必要により3価以上のカルボン酸類および/または3価以上のアルコール類を用いる場合は、通常35重量%以下、好ましくは25重量%以下である。3価以上のカルボン酸類および/または3価以上のアルコール類が35重量%を越えるとトナーの低温定着性が不十分である。

【0019】重縮合反応は、必要により触媒(例えばジ

ブチル錫オキシサイド、酸化第一錫、テトラブチルチタネートおよびパラトルエンスルホン酸)を使用することができ、通常100℃～300℃の任意の温度で行うことができる。また、この反応は、常圧または減圧下、さらに不活性ガスや溶媒の存在下または不存在下で行うことができる。

【0020】結晶性ポリエステル(A)と結着樹脂(B)とはFedors法(R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 14(2)147(1974))によるSP値の差が通常0.1～1.5であり、好ましくは0.1～1.0、更に好ましくは0.2～0.5である。

【0021】(A)と(B)との混合方法としては①; 溶剤の存在下で混合する方法、②; 溶剤の不存在下で溶融混合する方法、③; (A)の存在下で(B)を合成する方法等が挙げられる。

【0022】通常、トナーの製造時に耐ホットオフセット性を向上させるために添加する低分子量ポリオレフィン(ポリオレフィン)を本発明のトナーバインダーにあらかじめ添加してもよい。ポリオレフィンとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレンプロピレン共重合体等が挙げられる。これらのうち好ましくは数平均分子量2,000～10,000のポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体である。トナーバインダー中にあらかじめ添加することで、より均一に低分子量ポリオレフィンがトナー中に分散し、トナーの耐ホットオフセット性が向上する。低分子量ポリオレフィンの添加量は、通常、トナーバインダー全体に対し0.1～10重量%である。好ましくは0.5～8重量%、更に好ましくは1～6重量%である。低分子量ポリオレフィンの混合方法は上記①～③と同様の方法で混合できる。

【0023】結晶性ポリエステル(A)の分散性を助けるために相容化剤を添加しても良い。相容化剤としては(A)成分と(B)成分がブロックまたはグラフトによって結合したものが好ましい。透過型電子顕微鏡で観察した(A)成分の分散粒径は通常、0.1～3μm、好ましくは0.1～2μm、更に好ましくは0.1～1μmである。

#### 分子量測定

装置 : 昭和電工株式会社製 SYSTEM-11  
 条件 : カラム 東ソー株式会社製 TSK gel GMHXL2本  
 測定温度 : 40℃  
 試料溶液 : 0.25重量%のテトラヒドロフラン溶液  
 溶液注入量 : 100μl  
 検出機 : 屈折率検出機

なお分子量校正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成。

【0028】本発明の150℃における溶融粘度はブルックフィールド型回転粘度計を用いて測定し、測定温度以外の条件はJIS-K1557-1970に準じて行う。測定試料の温度調整には温度レギュレーター付きの

【0024】また、低温定着性助剤としてジステアリルケトンやジドコシルケトンのような脂肪族ケトン、ペヘニン酸ペヘニルやペヘニン酸ステアリルのような脂肪酸エステルを添加することもできる。

【0025】本発明のトナーバインダーの用途となる電子写真用トナーの製法の一例を示すと、トナー重量に基づいてトナーバインダーが通常45～95重量%、公知の着色剤(カーボンブラック、鉄黒、ベンジジンイエロー、キナクドリン、ローダミンB、フタロシアニン等)が通常5～10重量%および磁性粉(鉄、コバルト、ニッケル、ヘマタイト、フェライトなどの化合物)が通常0～50重量%の割合で用い、さらに種々の添加剤[荷電調整剤(金属錯体、ニグロシンなど)、滑剤(ポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど)など]を加えることができる。これらの添加剤の量はトナー重量に基づいて通常0～10重量%である。電子写真用トナーは上記成分を乾式ブレンドした後、溶融混練され、その後粗粉碎され、最終的にジェット粉碎機などを用いて微粉碎され粒径5～20μmの微粒子として得る。前記電子写真用トナーは、必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また粉体の流動性改良のために疎水性コロイダルシリカ微粉末を用いることもできる。前記電子写真用トナーは支持体(紙、ポリエステルフィルムなど)に定着され使用される。定着方法については前述の通りである。

#### 【0026】

【実施例】以下実施例により本発明を更に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。また、合成例、実施例および比較例で得られた樹脂の酸価、水酸基価、分子量、溶融粘度、融点、T<sub>g</sub>の測定法を次に示す。本発明の酸価および水酸基価はJIS-K0070に規定の方法。但し、サンプルが溶解しない場合はTHF等の溶媒を用いたり、加温して溶解する。

#### 【0027】

オイルバスを用いることができる。

【0029】本発明の融点はJIS-K7122-1987に準じて測定し、吸熱ピークの温度を融点とした。

【0030】本発明のT<sub>g</sub>はASTM D3418-2に規定の方法(DSC法)

11.

## 【0031】製造例1

温度計、攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中にセバシン酸784部とエチレングリコール265部、ジブチル錫オキサイド2部を均一溶解後、脱水しながら120℃にて6時間反応させ、徐々に温度を上げ200℃とし、さらに減圧下で反応させ、結晶性ポリエステル(d-1)を得た。(d-1)の融点は75℃、熔融粘度(150℃)は250センチポイズ、水酸基価は16、酸価は7であった。

## 【0032】製造例2

温度計、攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中に(d-1)1,000部をいれ、温度130℃にて無水酢酸100部を加え、3時間反応させた後、生成した酢酸と過剰の無水酢酸を留去した。得られた本発明の結晶性ポリエステル(a-1)の融点は74℃、粘度245センチポイズ、水酸基価0.5、酸価7であった。

## 【0033】製造例3

セバシン酸707部、1,6-ヘキサジオール496部を用い、製造例1と同様に160℃~200℃で反応させた。更に温度を130℃とし、無水酢酸80部を加え、製造例2と同様に本発明の結晶性ポリエステル(a-2)を得た。(a-2)の融点は65℃、粘度は320センチポイズ、水酸基価は2、酸価は10であった。

## 【0034】製造例4

アジピン酸657部、1,4-ブタンジオール527部、無水酢酸200部を用い製造例3と同様に比較用結晶性ポリエステル(d-2)を得た。(d-2)の融点は47℃、粘度は70センチポイズ、水酸基価は2、酸価は5であった。

## 【0035】製造例5

温度計、攪拌機、窒素導入管の付いた反応槽中にスチレン800部、アクリル酸ブチル200部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート0.2部、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン2部をいれ、窒素置換後、95℃で2時間重合し、つぎにキシレン600部を95℃にて4時間かけて滴下し、更に110℃で6時間重合させ、更に150℃でジ-*t*-ブチルパーオキサイド1部、キシレン30部を30分で滴下し、150℃で1時間反応させ、樹脂溶液(H-1)を得た。一方、温度計、攪拌機、窒素導入管の付いたオートクレーブ反応槽中にキシレン500部をいれ、窒素置換後、スチレン99.0部、アクリル酸ブ

12

チル10部の混合モノマーと、キシレン180部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド30部の開始剤溶液を190℃、3時間で滴下し同温度で30分保ち反応を完結させ、樹脂溶液(L-1)を得た。(H-1)820部、と(L-1)850部とを混合後、キシレンを留去し、結着樹脂(b-1)を得た。(b-1)のT<sub>g</sub>は66℃、ピーク分子量は4,500と500,000、重量平均分子量は270,000、数平均分子量は4,700であった。

## 【0036】製造例6

スチレン700部、アクリル酸ブチル300部とし、他は製造例5の樹脂溶液(H-1)と同様にして樹脂溶液(H-2)を得た。スチレン830部、アクリル酸ブチル170部とし、他は製造例5の樹脂溶液(L-1)と同様にして樹脂溶液(L-2)を得た。(H-2)820部と(L-2)850部とを結着樹脂(b-1)と同様に混合後キシレンを留去し、比較用結着樹脂(e-1)を得た。(e-1)のT<sub>g</sub>は47℃、ピーク分子量は4,200と500,000、重量平均分子量は265,000、数平均分子量は4,100であった。

## 【0037】製造例7

温度計、トルク検知器の付いた攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中にポリオキシプロピレン(3,1)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン835部、核体数4.4のフェノールノボラック樹脂のプロピレンオキサイド4.4モル付加物を60部、テレフタル酸376部、ジブチル錫オキサイド3.5部を入れて、窒素気流下230℃で反応させた。反応物に透明感が出た時点から反応温度を200℃に下げて減圧下でポリエステル化反応を進めた。反応物の粘度が徐々に高くなり、攪拌機のトルクが所定の値を示す時点で反応を停止し、反応物を取り出し急冷しポリエステル系結着樹脂(b-2)を得た。(b-2)のT<sub>g</sub>は60℃、ゲル分は17%であった。

## 【0038】実施例1~7

冷却管、攪拌機付コルベンにキシレン200部を仕込み、表1に記載した成分を加え、窒素置換後、攪拌しながら150℃で8時間攪拌し、キシレンに溶解または膨潤させた。その後180℃でキシレンを留去し、本発明のトナーバインダーと比較用トナーバインダー(TB-1)~(TB-8)を得た。

## 【0039】

## 【表1】

| 樹脂 |   |      | (A)     | (B)      | (C)* |
|----|---|------|---------|----------|------|
| 実  | 1 | TB-1 | a-1; 4部 | b-1; 96部 | 3部   |
| 施  | 2 | TB-2 | a-1; 8部 | b-2; 92部 | 3部   |
| 例  | 3 | TB-3 | a-2; 6部 | b-1; 94部 | 3部   |

| 13  |               | 14       |    |
|-----|---------------|----------|----|
| 4   | TB-4 a-1; 4部  | b-2; 96部 | 0部 |
| 比 1 | TB-5 d-1; 4部  | b-1; 96部 | 3部 |
| 較 2 | TB-6 d-2; 8部  | b-1; 92部 | 3部 |
| 例 3 | TB-7 a-1; 60部 | b-1; 40部 | 3部 |
| 4   | TB-8 a-1; 4部  | e-1; 96部 | 3部 |

\* 数平均分子量 8,000 のポリプロピレン

#### 【0040】使用例および比較使用例

実施例 1~4 および比較例 1~4 のトナーバインダーの各々 88 部にカーボンブラック（三菱化成（株）製 MA100）7 部、及び荷電調整剤（保土ヶ谷化学工業（株）製スピロンブラック TRH）2 部を均一混合した後、内温 150℃ の二軸押出機で混練、冷却物をジェットミルで微粉碎し、ディスパージョンセパレータで分級し平均粒径 12 μm のトナー TN-1~TN-8 を得た。

#### 【0041】試験例 1

トナー TN-1~TN-8 の各々 30 部にフェライトキャリア（パウダーテック（株）製 F-100）800 部を均一混合し、市販複写機（シャープ（株）AR5030F）を用いて紙上にトナー像を転写し、転写された紙上のトナーを市販複写機（シャープ（株）製 SF8400A）の定着部を改造して、A4 紙 35 枚/分のスピードで定着テストを行った。テスト結果は表 2 に示した通りである。

#### 【0042】試験例 2

トナー TN-1~TN-8 のそれぞれをポリエチレン製の瓶に入れ、45℃ の恒温水槽に 8 時間保持した後、42 メッシュのふるいに移し、ホソカワミクロン（株）製パウダーテスターを用いて 10 秒間振とうし、ふるいのうえに残ったトナーの重量% を測定し、耐熱保存性のテストとした。数字の小さいもの程、耐熱保存性が良い。結果を表 2 に示す。

#### 【0043】試験例 3

高温高湿（35℃、85%）（HH）、常温常湿（23℃、50%）（NN）、低温低湿（15℃、25%）（LL）のそれぞれの条件下で、トナー 0.5 部とキャリア 24.5 部をガラス瓶に入れ、ターブラーシェーカーミキサーで摩擦帯電させ、ブローオフ（東芝ケミカル（株）製）にて帯電量を測定した。

#### 【0044】

#### 【表 2】

|             | トナー  | トナー<br>バインダー | MFT<br>(°C) |      | HOT<br>(°C) | 耐熱<br>保存性 | 環境安定性 |     |    |
|-------------|------|--------------|-------------|------|-------------|-----------|-------|-----|----|
|             |      |              | * 1         | * 2  |             |           | HH    | NN  | LL |
| 実<br>施<br>例 | TN-1 | TB-1         | 125         | >230 | 25          | -25       | -30   | -38 |    |
|             | TN-2 | TB-2         | 120         | >230 | 29          | -24       | -34   | -43 |    |
|             | TN-3 | TB-3         | 120         | >230 | 26          | -27       | -32   | -42 |    |
|             | TN-4 | TB-4         | 120         | 225  | 26          | -23       | -33   | -42 |    |
| 比<br>較<br>例 | TN-5 | TB-5         | 125         | >230 | 28          | -14       | -31   | -39 |    |
|             | TN-6 | TB-6         | 135         | 220  | 83          | -26       | -32   | -42 |    |
|             | TN-7 | TB-7         | 140         | 200  | 35          | -26       | -35   | -43 |    |
|             | TN-8 | TB-8         | 135         | >230 | 35          | -25       | -30   | -37 |    |

\* 1 画像濃度 1.2 の黒ベタ部を学振式堅牢度試験機（摩擦部=紙）により 5 回の往復回数で摩擦し、摩擦後のベタ部の画像濃度が 70% 以上残存していたコピーを得た時のヒートロール温度。

\* 2 トナーがホットオフセットした時のヒートロール温度

【0045】本発明のバインダーを使用したトナー TN-1~TN-4 はいずれも比較バインダーを使用したトナー TN-5~TN-8 に比べ、低温定着性、耐ホットオフセット性、耐熱保存性、環境安定性のバランスに優れる。

#### 【0046】

【発明の効果】本発明のトナーバインダーは特定の結晶

性ポリエステル（A）の水酸基価を低くすることにより、環境安定性を向上させ、トナーにしたときの MFT を下げることができる。また本発明に使用される結晶性ポリエステル（A）は離型性も兼ね備えているため、ホットオフセットの向上にも役立っている。さらにこの離型性のためにトナー混練機のクリーニングが簡単に行え、省



15

力化、省エネルギーにつながられる。

【要約】

【課題】 加熱定着型の複写機もしくはプリンターに用いる低温定着性、耐ホットオフセット性、耐熱保存性および環境安定性に優れた電子写真用トナーバインダーの提供。

16

【解決手段】 融点が50～120℃、150℃での溶解粘度が5～1,000センチポイズ、水酸基価が5以下、酸価が20以下である結晶性ポリエステル(A) 0.5～50重量%とガラス転移点が50～100℃の結着樹脂(B) 50～99.5重量%とからなる電子写真用トナーバインダー。